

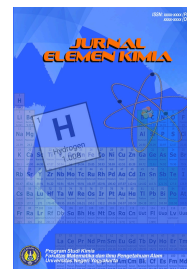


Open Access  
ISSN: 3032-4483

Akses online: <https://journal.student.uny.ac.id/index.php/elemen>

Program Studi Kimia  
Departemen Pendidikan Kimia  
Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta

Jurnal Elemen Kimia 10 (1) (2026), 33-45



**ANALISIS PERHITUNGAN AWAL STRUKTUR ELEKTRONIK DAN  
MIKROSTRUKTUR TiO<sub>2</sub> ANATAS TERDADAH ION Cr<sup>3+</sup>**

**ANALYSIS OF PRELIMINARY CONSIDERATIONS OF ELECTRONIC STRUCTURE  
AND MICROSTRUCTURE OF TiO<sub>2</sub> DOPED WITH Cr<sup>3+</sup> IONS**

**Adinda Putri Puspitasari\*, Hari, Sutrisno**

Departemen Pendidikan Kimia, Universitas Negeri Yogyakarta, Jl. Colombo No. 1,  
Yogyakarta, Indonesia, 55281

\*Korespondensi: [adindafmipa52.2021@gmail.student.uny.ac.id](mailto:adindafmipa52.2021@gmail.student.uny.ac.id)

**Abstrak**

Titanium dioksida seringkali digunakan sebagai bahan fotokatalis namun masih memiliki kelemahan karena memiliki energi celah pita yang besar sehingga perlu dilakukan modifikasi untuk menurunkannya. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh variasi kuantitas ion Cr<sup>3+</sup> sebagai pendadah TiO<sub>2</sub> anatas terhadap mikrostruktur dan struktur elektronik. Metode yang digunakan adalah pendekatan *density functional theory* (DFT) dengan korelasi perubahan *Generalized Gradient Approximation+Perdew-Burke-Ernzerhof fos Solid* (GGA+PBESol) yang dilakukan menggunakan aplikasi BIOVIA Material Studio 2017 subprogram CASTEP. Variasi kuantitas ion Cr<sup>3+</sup> yang digunakan adalah 0; 2; 4,5; 7; 9,5; 12; 14,5; 17; 19,5; 22; dan 24,5%. Hasil perhitungan mikrostruktur TiO<sub>2</sub> dengan berbagai variasi kuantitas pendadah ion Cr<sup>3+</sup> tidak mengalami perubahan struktur, namun penambahan doping mengakibatkan kecenderungan penurunan volume dan parameter kisi dengan struktur anatas *space group* 14<sub>1</sub>/amd. Nilai struktur elektronik dari TiO<sub>2</sub> anatas terdadah ion Cr<sup>3+</sup> menghasilkan penurunan energi celah pita dari pita konduksi ke pita valensi dengan nilai energi celah pita 3,2 sampai 2,995 eV. Struktur DOS mengalami pergeseran dari pita konduksi ke pita valensi. Doping optimal berada pada 14,5%, secara keseluruhan TiO<sub>2</sub> anatas yang didoping ion Cr<sup>3+</sup> menghasilkan celah pita tidak langsung (*indirect gap*) yang bersifat semikonduktor.

**Kata Kunci: DFT, Kromium, Mikrostruktur, Struktur elektronik, TiO<sub>2</sub> Anatas**

**Abstract**

TiO<sub>2</sub> is often used as a photocatalyst material but still has weaknesses because it has a large band gap energy so it needs modification to reduce it. This study aims to determine the effect of variation in the quantity of Cr<sup>3+</sup> ions as a TiO<sub>2</sub> anatas container on microstructure and electronic structure. The method used is the density functional theory (DFT) approach with the correlation of Generalized Gradient Approximation + Perdew-Burke-Ernzerhof fos Solid (GGA +PBESol) changes carried out using the BIOVIA Material Studio 2017 subprogram

CASTEP application. The variation of  $\text{Cr}^{3+}$  ion quantity used is 0; 2; 4.5; 7; 9.5; 12; 14.5; 17; 19.5; 22; and 24.5%. The results of the calculation of the microstructure of  $\text{TiO}_2$  with various variations in the quantity of  $\text{Cr}^{3+}$  ion doping did not change the structure but the addition of doping resulted in a tendency to decrease the volume and lattice parameters with anatase space group  $14_1/\text{amd}$  structure. The electronic structure value of anatase  $\text{TiO}_2$  doped with  $\text{Cr}^{3+}$  ions results in a decrease in band gap energy from the conduction band to the valence band with a band gap energy value of 3.2 to 2.995 eV. The DOS structure has shifted from the conduction band to the valence band. The optimal doping is at 14.5%, overall the anatase  $\text{TiO}_2$  doped with  $\text{Cr}^{3+}$  ions produces an indirect gap that is semiconductor.

**Keywords:** *Chromium, Microstructure, Electronic Structure,  $\text{TiO}_2$  Anatase*

## **Pendahuluan**

Pencemaran lingkungan merupakan permasalahan global yang disebabkan oleh aktivitas manusia yang berdampak negatif terhadap kualitas ekosistem. Berbagai metode telah dikembangkan untuk mengatasi pencemaran, seperti adsorpsi, koagulasi, flokulasi, dan degradasi [1]. Diantara metode tersebut, degradasi fotokatalik memiliki nilai lebih unggul dibandingkan yang lain karena bersifat ramah lingkungan, efisien, dan tidak menghasilkan limbah berbahaya [2].

Salah satu material yang sering digunakan sebagai fotokatalis adalah titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) karena memiliki stabilitas kimia yang baik dan tahan terhadap korosi [3].  $\text{TiO}_2$  memiliki tiga fasa kristal yaitu anatase, rutil, dan brokit. Struktur anatase dikenal memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih baik dibanding dengan rutil dan brokit [4]. Namun,  $\text{TiO}_2$  memiliki kelemahan dalam menyerap cahaya karena hanya dapat bekerja pada daerah ultraviolet yang mencakup sekitar 5% dari spektrum sinar matahari [5].

Efisiensi fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  dapat ditingkatkan dengan berbagai upaya, salah satunya melakukan modifikasi struktur elektronik menggunakan doping [6]. Doping ion logam transisi seperti  $\text{Cr}^{3+}$ , terbukti dapat mempersempit celah pita dan memperluas penyerapan cahaya ke daerah sinar tampak. Ion  $\text{Cr}^{3+}$  memiliki jari-jari yang hampir mirip dengan  $\text{Ti}^{4+}$ , sehingga dapat dengan mudah masuk dalam kisi  $\text{TiO}_2$  [7]. Penambahan doping dalam  $\text{TiO}_2$  akan mempengaruhi sifat elektronik dan mikrostruktur material [8].

Berbagai metode sintesis  $\text{TiO}_2$  secara eksperimental telah banyak digunakan, namun membutuhkan waktu yang lama dan rentan terjadi kesalahan [9]. Oleh karena itu, pendekatan komputasi seperti *Density Functional Theory* (DFT) khususnya dengan pendekatan GGA-PBESol mampu memberikan gambaran struktur elektronik dan mikrostruktur secara akurat sebelum melakukan eksperimen [10]. Berdasarkan hal tersebut artikel ini membahas tentang pengaruh doping ion  $\text{Cr}^{3+}$  terhadap struktur elektronik dan mikrostruktur  $\text{TiO}_2$  anatase secara komputasional menggunakan pendekatan *Density Functional Theory* (DFT) dengan fungsi korelasi perubahan *Generalized Gradient Approximation+Perdew-Burke-Enzerhof for Solid* (GGA-PBESol).

## **Metode**

Penelitian ini dilakukan secara komputasional menggunakan perangkat lunak BIOVIA Materials Studio 2017 dengan modul CASTEP. Struktur awal  $\text{TiO}_2$  anatase diperoleh dari

*Crystallography Open Database* dengan space group  $I4_1/amd$ , parameter kisi  $a = b = 3,785 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,5196 \text{ \AA}$ , dan  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  dengan unit sel  $1 \times 1 \times 1$ .

**Penentuan parameter**, meliputi energi *cut-off* dan *k-point*, dilakukan melalui optimasi geometri dengan variasi energi *cut-off* sebesar 300–650 eV dan variasi *k-point mesh* seperti  $5 \times 5 \times 2$  hingga  $11 \times 11 \times 5$ . Nilai optimal dipilih berdasarkan deviasi volume terkecil.

**Optimasi geometri** dilakukan menggunakan metode *Density Functional Theory (DFT)* dengan pendekatan *Generalized Gradient Approximation (GGA)* dan fungsi korelasi *PerdewBurke-Ernzerhof for Solids (PBEsol)*. Interaksi elektron-ion dimodelkan menggunakan *ultrasoft pseudopotential* dan algoritma optimasi BFGS digunakan untuk memperoleh parameter kisi yang stabil.

**Perhitungan mikrostruktur dan struktur elektronik** dilakukan dengan menggunakan parameter kisi hasil optimasi. Perubahan mikrostruktur diamati melalui analisis parameter kisi dan panjang ikatan. Struktur elektronik dikaji melalui perhitungan *band structure* dan *density of states (DOS)* untuk mengetahui kontribusi orbital *s*, *p*, dan *d* terhadap pita valensi dan pita konduksi.

**Analisis data** meliputi pengolahan grafik parameter kisi, panjang ikatan, energi celah pita, dan grafik DOS menggunakan OriginPro dan *Microsoft Excel*. Energi celah pita ditentukan dari hasil struktur pita dan diklasifikasikan sebagai celah pita langsung atau tidak langsung berdasarkan posisi puncak pita valensi dan dasar pita konduksi.

## Hasil Dan Pembahasan

### Penentuan Energi *Cut-Off* dan *K-Point* Optimal

Penentuan energi *cut-off* dan *k-point* optimal dilakukan melalui uji konvergensi menggunakan model kristal  $\text{TiO}_2$  anatas berukuran  $1 \times 1 \times 1$ . Uji konvergensi dilakukan secara iteratif dengan metode *self-consistent field (SCF)* untuk memperoleh nilai energi keadaan dasar yang stabil. Nilai optimal ditentukan berdasarkan grafik konvergensi yang menunjukkan kestabilan energi total dan volume terkecil yang menandakan sistem telah mencapai kondisi konvergen [11]. Parameter *k-point* awal yang digunakan adalah  $5 \times 5 \times 2$ , kemudian dilanjutkan dengan variasi energi *cut-off* untuk menentukan konfigurasi paling efisien. Nilai energi *cut-off* yang disimulasikan yaitu 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, dan 650 eV dengan hasil nilai *cut-off* optimal 400 eV. Nilai *k-point* yang disimulasikan yaitu 5-5-2; 8-8-3; 9-9-4; 10-10-4; 11-11-5; dan 13-13-5 dengan hasil optimal 5-5-2.

### Optimasi Geometri

Optimasi geometri dilakukan untuk meminimalkan gaya dan tekanan dalam sistem sehingga diperoleh struktur kristal yang stabil dan konvergen [12]. Optimasi dilakukan menggunakan energi *cut-off* 400 eV dan *k-point*  $5 \times 5 \times 2$  sesuai hasil uji konvergensi sebelumnya. Hasil optimasi kemudian dianalisis dengan membandingkan parameter kisi dan panjang ikatan terhadap data teoritis dari Wang [7], yang menggunakan struktur  $\text{TiO}_2$  anatas supersel  $2 \times 1 \times 1$  dan pendekatan DFT dengan GGA+PBE. Perbandingan tersebut disajikan dalam Tabel 1 dan Tabel 2.

**Tabel 1.** Perbandingan Hasil Geometri Optimasi Secara Eksperimen dan Teori

	Eksperimen	Penelitian		Literatur [7]	
		Hasil	Deviasi (%)	Hasil	Deviasi (%)
$\alpha$ [Å]	3,7850	3,7727	0,0019	3,745	0,01
$c$ [Å]	9,5196	9,5807	0,0063	9,466	0,0056
$d_{ep}$ [Å]	1,930	1,930	0	1,914	0,0083
$d_{ap}$ [Å]	2,001	1,986	0,007	1,969	0,016
$c/\alpha$	2,515	2,539	0,009	2,528	0,0051
$V[\text{Å}^3]$	68,1899	68,1841	8,611	-	-

Perbandingan hasil optimasi geometri dalam tabel 3 menunjukkan deviasi parameter kisi terhadap data eksperimen masing-masing sebesar 0,0019% untuk sumbu  $a$  dan 0,0063% untuk sumbu  $c$ . Nilai deviasi yang sangat kecil mengindikasikan bahwa hasil simulasi lebih akurat dan mendekati data eksperimen dibandingkan penelitian Wang [7]. Pengaruh variasi kuantitas ion  $\text{Cr}^{3+}$  terhadap parameter kisi hasil optimasi ditunjukkan pada tabel 2.

**Tabel 2.** Hasil Geometri Optimasi  $\text{TiO}_2$  Doping Ion  $\text{Cr}^{3+}$

Sampel	Pendadah (%)	$\alpha = b$ [Å]	$c$ [Å]	$c/\alpha$	$d_{ep}$ [Å]	$d_{ap}$ [Å]	Volume [Å <sup>3</sup> ]
$\text{Ti}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_2$	2	3,7729	9,5110	2,5209	1,928		67,6915
$\text{Ti}_{0,955}\text{Cr}_{0,045}\text{O}_2$	4,5	3,7722	9,4405	2,5026	1,926	1,970	1,978
$\text{Ti}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_2$	7	3,7724	9,3638	2,4822	1,924	1,962	66,6282
$\text{Ti}_{0,905}\text{Cr}_{0,095}\text{O}_2$	9,5	3,7670	9,3410	2,4797	1,921	1,958	66,2758
$\text{Ti}_{0,88}\text{Cr}_{0,12}\text{O}_2$	12	3,7617	9,3183	2,4771	1,918	1,953	65,9281
$\text{Ti}_{0,885}\text{Cr}_{0,145}\text{O}_2$	14,5	3,7570	9,2954	2,4741	1,916	1,949	65,6007
$\text{Ti}_{0,83}\text{Cr}_{0,17}\text{O}_2$	17	3,7633	9,1721	2,4372	1,914	1,942	64,9492
$\text{Ti}_{0,805}\text{Cr}_{0,195}\text{O}_2$	19,5	3,7632	9,1069	2,4199	1,912	1,937	64,4842
$\text{Ti}_{0,78}\text{Cr}_{0,22}\text{O}_2$	22	3,7625	9,0507	2,4055	1,910	1,934	64,0621
<u><math>\text{Ti}_{0,755}\text{Cr}_{0,245}\text{O}_2</math></u>	<u>24,5</u>	<u>3,7623</u>	<u>8,9827</u>	<u>2,3875</u>	<u>1,908</u>	<u>1,930</u>	<u>63,5758</u>

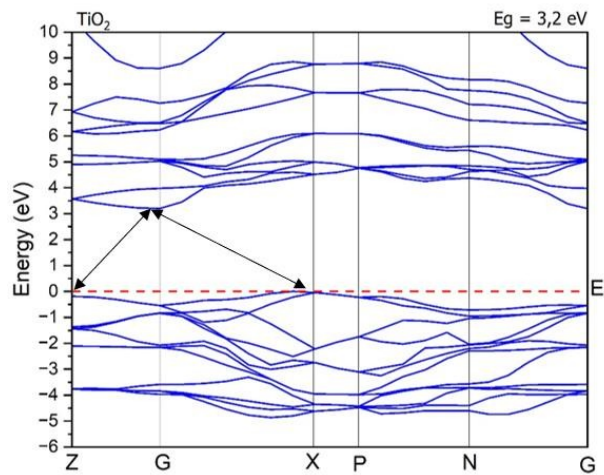
Hasil optimasi geometri pada tabel 2 menunjukkan bahwa doping ion  $\text{Cr}^{3+}$  pada  $\text{TiO}_2$  anatas menyebabkan perubahan signifikan terhadap parameter kisi, panjang ikatan, dan volume sel. Parameter kisi  $c$  mengalami penurunan linier dengan peningkatan konsentrasi ion  $\text{Cr}^{3+}$ , sementara parameter kisi  $a=b$  menunjukkan perubahan fluktuatif yang mengindikasikan adanya distorsi anisotropik. Distorsi ini diperkuat oleh perbedaan jari-jari ion  $\text{Cr}^{3+}$  (0,615 Å) dan  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605 Å) serta ketidakseimbangan muatan yang menyebabkan tarik-menarik ion yang tidak merata dalam kisi [13]. Panjang ikatan *axsial* ( $d_{ap}$ ) dan *equatorial* ( $d_{ep}$ ) juga menunjukkan tren penurunan, dengan perubahan paling signifikan terjadi pada ikatan *aksial*. Hal ini menunjukkan adanya distorsi lokal yang disebabkan oleh substitusi ion  $\text{Ti}^{4+}$  oleh  $\text{Cr}^{3+}$  serta perbedaan elektronegativitas ( $\text{Cr}^{3+}=1,66$ ;  $\text{Ti}^{4+}=1,54$ ).

Volume sel mengalami penurunan bertahap dari 68,1841 Å<sup>3</sup> (TiO<sub>2</sub> murni) menjadi 63,5758 Å<sup>3</sup> pada doping Cr<sup>3+</sup> sebesar 24,5%. Konsentrasi Cr<sup>3+</sup> sebagai doping TiO<sub>2</sub> dapat menyebabkan terjadinya perubahan struktur elektronik yang berdampak pada perubahan volume sel [14].

### Energi Celah Pita

Energi celah pita (*band gap*) merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Daerah antara pita valensi dan konduksi, dikenal sebagai daerah larangan (*forbidden region*) yang tidak dapat ditempati oleh elektron. Lebar celah pita bervariasi tergantung pada jenis material, fungsi gelombang atomik, serta struktur kristalnya, yang menentukan apakah material bersifat konduktor, isolator, atau semikonduktor [15]. Energi celah pita ( $E_g$ ) dihitung dari selisih antara energi pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum. Energi Fermi ( $E_f$ ) digambarkan sebagai garis horizontal pada 0 eV, memisahkan keadaan pita valensi (di bawah energi fermi) dan pita konduksi (di atas energi fermi). Berdasarkan posisi pita-pita tersebut terhadap titik *k-point*, celah pita diklasifikasikan menjadi dua, celah pita langsung (*direct*) dan celah pita tidak langsung (*indirect*) [11].

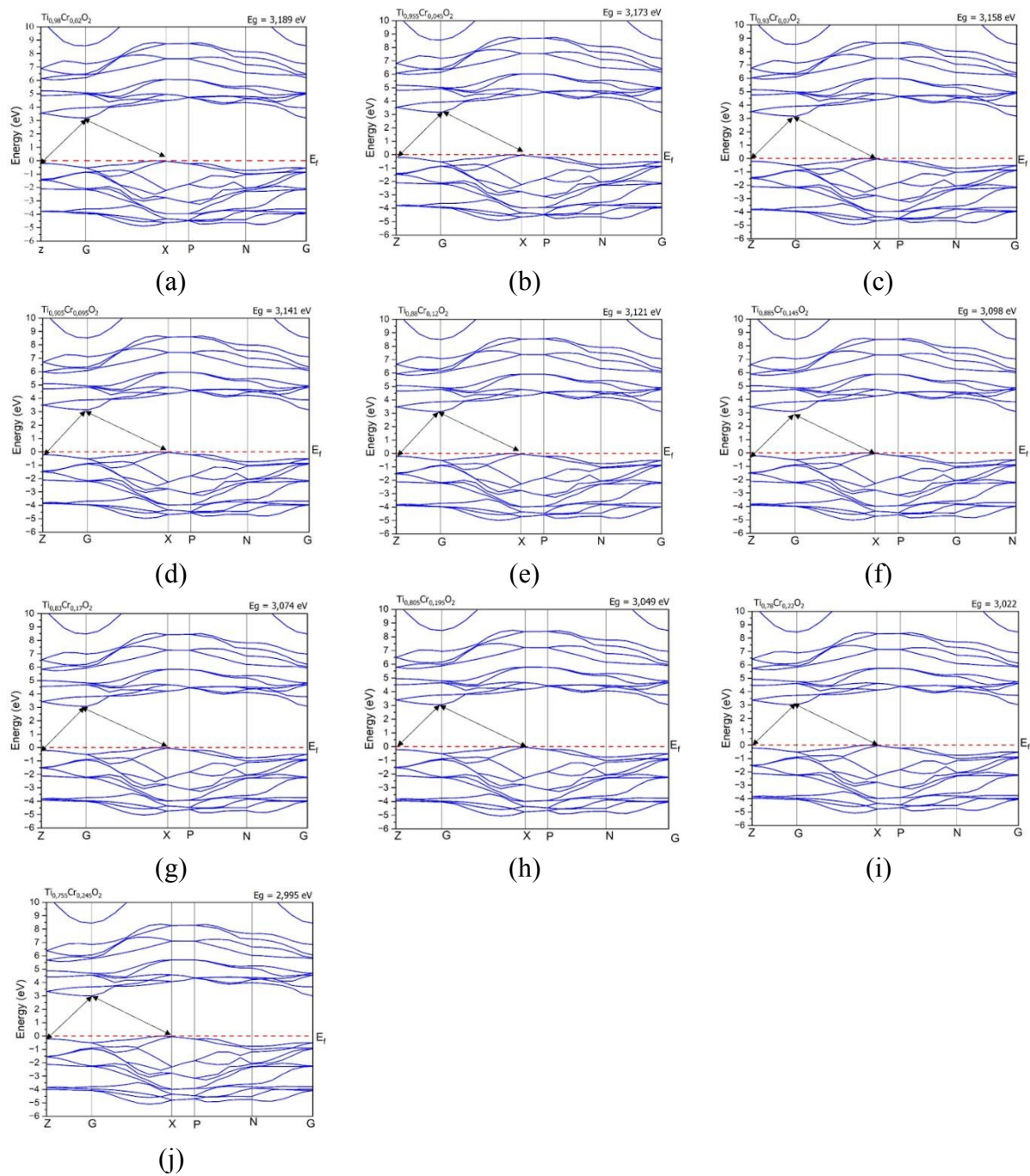
Perhitungan energi celah pita dilakukan menggunakan pendekatan *Density Functional Theory* (DFT) dengan fungsi korelasi pertukaran *Generalized Gradient Approximation* (GGA) parameter PBESol. Struktur kristal TiO<sub>2</sub> diperoleh dari basis data *Crystallography Open Database* dalam format file CIF, yang kemudian digunakan sebagai dasar dalam simulasi. Hasil perhitungan menunjukkan nilai energi celah pita yang ditampilkan pada grafik hasil simulasi dalam gambar 1 untuk grafik TiO<sub>2</sub> murni dan gambar 2 untuk TiO<sub>2</sub> terdada berbagai variasi ion Cr<sup>3+</sup>.



**Gambar 1.** Grafik Energi Celah Pita TiO<sub>2</sub> Murni

Gambar 1 adalah hasil struktur pita dan energi celah pita TiO<sub>2</sub> murni tanpa dopan, dengan struktur kristal tetragonal dan grup ruang I4<sub>1</sub>/amd. Berdasarkan perhitungan menggunakan metode DFT dan analisis melalui aplikasi OriginPro, diperoleh nilai energi celah pita sebesar 3,2 eV dengan jenis celah pita tidak langsung (*indirect gap*). Hal ini ditunjukkan oleh posisi pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang berada pada titik k yang berbeda, yaitu Z(vb)–G(cb) dan X(vb)–G(cb).

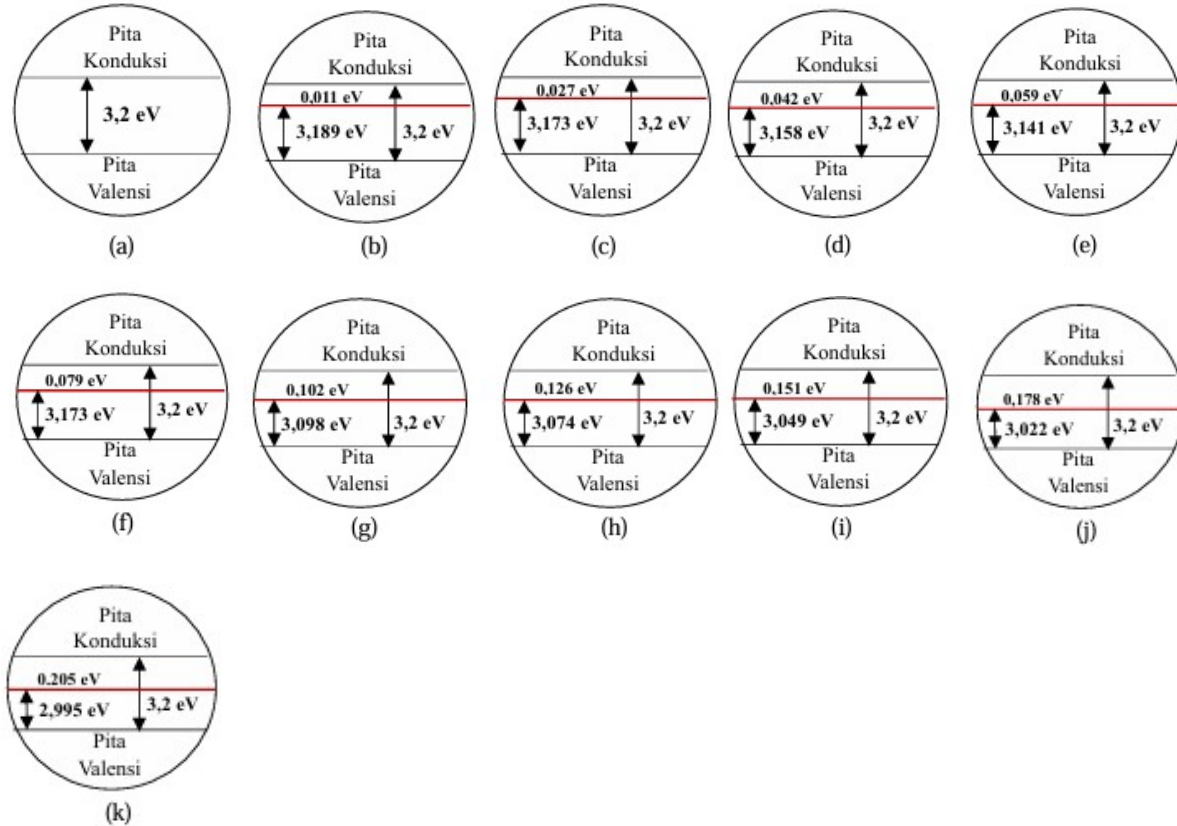
## Analisis Perhitungan



**Gambar 2.** Struktur Pita Energi (a) Pendadah 2%; (b) Pendadah 4,5%; (c) Pendadah 7%; (d) Pendadah 9,5%; (e) Pendadah 12%; (f) Pendadah 14,5%; (g) Pendadah 17%; (h) Pendadah 19,5%; (i) Pendadah 22%; (j) Pendadah 24,5%

Gambar 2 menunjukkan hasil perhitungan energi celah pita  $TiO_2$  anatase yang didoping dengan ion  $Cr^{3+}$  terjadi penurunan energi celah pita seiring dengan peningkatan konsentrasi dopan. Hasil doping dengan konsentrasi 2; 4,5; 7; 9,5; 12; 14,5; 17; 19,5; 22; dan 24,5% secara berturut-turut adalah 3,189; 3,173; 3,158; 3,141; 3,121; 3,098; 3,074; 3,049; 3,022; dan 2,995 eV. Penurunan energi celah pita berkaitan dengan pergeseran pita konduksi menuju pita valensi akibat substitusi ion  $Ti^{4+}$  oleh  $Cr^{3+}$ , yang mengubah struktur elektronik material. Seluruh sampel menunjukkan karakteristik celah pita tidak langsung (*indirect gap*), yang ditandai oleh posisi pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum pada titik k yang berbeda (Z(vb)–

G(cb) dan X(vb)–G(cb)). Penambahan dopan  $\text{Cr}^{3+}$  secara konsisten menyebabkan penurunan energi celah pita, yang diinterpretasikan sebagai akibat dari pergeseran pita konduksi mendekati pita valensi.



**Gambar 3.** Diagram Pita Energi (a) Tanpa Pendadah; (b) Pendadah 2%; (c) Pendadah 4,5%; (d) Pendadah 7%; (e) Pendadah 9,5%; (f) Pendadah 12%; (g) Pendadah 14,5%; (h) Pendadah 17%; (i) Pendadah 19,5%; (j) Pendadah 22%; (k) Pendadah 24,5%

Gambar 3 menunjukkan doping ion  $\text{Cr}^{3+}$  pada  $\text{TiO}_2$  anatas terbukti menyebabkan penyempitan energi celah pita ( $E_g$ ) dari nilai awal 3,2 eV pada  $\text{TiO}_2$  murni. Penurunan  $E_g$  terjadi akibat substitusi ion  $\text{Ti}^{4+}$  oleh  $\text{Cr}^{3+}$  yang memiliki perbedaan jari-jari ionik, menyebabkan orbital Cr 3d turun dari pita konduksi ke pita valensi. Hal ini menghasilkan perubahan bertahap pada struktur elektronik dan penyempitan celah pita. Penurunan  $E_g$  sebanding dengan peningkatan konsentrasi doping  $\text{Cr}^{3+}$ , dengan rentang konsentrasi 2–24,5% yang menghasilkan penurunan  $E_g$  sebesar 0,011 hingga 0,205 eV.

Penurunan energi celah pita disebabkan oleh pelebaran pita konduksi, yang menghasilkan penyempitan celah pita secara keseluruhan. Celah pita yang lebih sempit memungkinkan  $\text{TiO}_2$  menyerap foton dengan energi lebih rendah, sehingga meningkatkan respons material terhadap spektrum cahaya tampak. Hal ini menguntungkan untuk aplikasi seperti fotokatalis, sel surya, dan sensor semikonduktor. Selain itu, tipe celah pita yang tidak langsung (*indirect gap*) berperan dalam menurunkan laju rekombinasi pasangan elektron-hole, yang berdampak pada peningkatan waktu hidup pembawa muatan dan potensi peningkatan efisiensi fotokatalitik. Penyempitan celah pita memperluas kemampuan penyerapan cahaya  $\text{TiO}_2$  ke spektrum tampak, sehingga meningkatkan kinerja fotokatalitik [16].

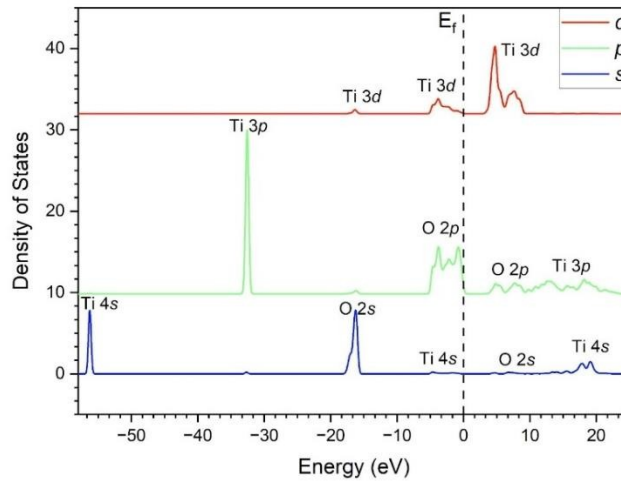
Doping Cr menyebabkan penyusutan panjang ikatan *axial*, yang berkorelasi dengan penurunan  $E_g$ . Nilai  $E_g$  sebesar 3,098 eV pada doping 14,5% dianggap optimal karena diiringi penyusutan signifikan pada panjang ikatan *axial*. Fenomena ini mencerminkan distorsi lokal pada struktur kristal akibat doping [17]. Perubahan struktur lokal akibat doping  $Cr^{3+}$  berpengaruh langsung terhadap nilai dan jenis energi celah pita [14]. Secara keseluruhan, doping  $Cr^{3+}$  tidak hanya mempersempit celah pita  $TiO_2$  anatas, tetapi juga mengubah struktur kristal dan sifat elektronik material, sehingga hasil doping ini mampu digunakan sebagai aplikasi material dalam bidang semikonduktor dan fotokatalis berbasis cahaya tampak.

### **Density Of States (DOS)**

*Density of States* (DOS) merupakan parameter fundamental dalam memahami struktur elektronik suatu material. DOS menggambarkan jumlah keadaan energi yang tersedia untuk ditempati elektron pada setiap tingkat energi. Analisis ini penting untuk menentukan karakteristik material, seperti apakah bersifat konduktor, semikonduktor, atau isolator [18]. Selain itu, DOS juga dapat digunakan untuk mengidentifikasi besar energi celah pita (*band gap*), posisi pita energi, serta spektrum serapan optik material [19]. Nilai DOS yang tinggi pada suatu tingkat energi menunjukkan banyaknya keadaan yang dapat diisi elektron, yang berkontribusi pada sifat konduktivitas material.

Perhitungan DOS dilakukan menggunakan pendekatan *Density Functional Theory* (DFT) dengan koreksi pertukaran-korelasi GGA+PBESol. Data hasil simulasi diperoleh dari perangkat lunak CASTEP dalam Materials Studio dan diekspor dalam format Microsoft Excel. Selanjutnya, data tersebut dianalisis dan divisualisasikan menggunakan aplikasi OriginPro untuk memperoleh gambaran yang lebih komprehensif terkait struktur elektronik material yang diteliti.

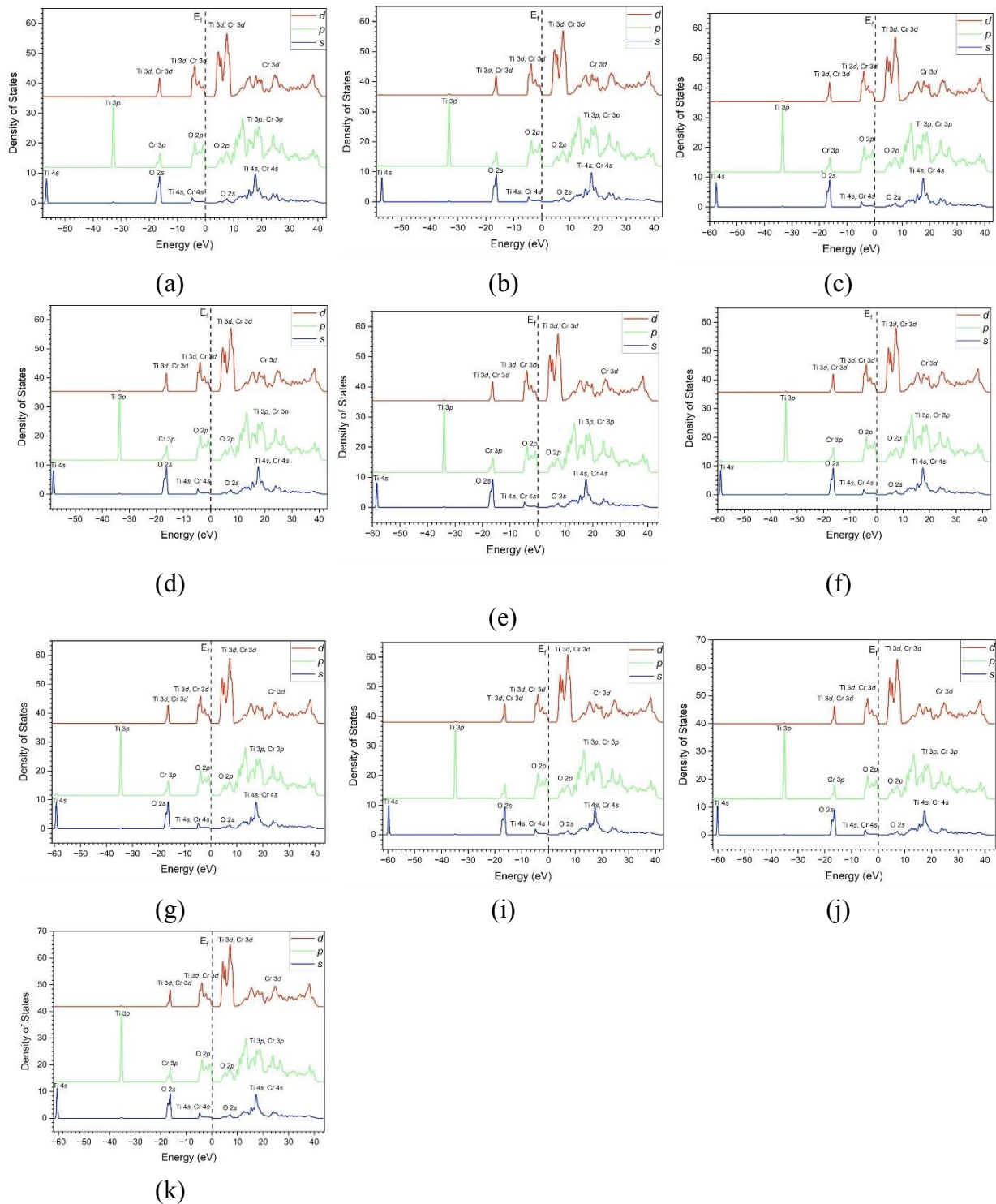
Pada senyawa  $TiO_2$  dalam fase anatas, distribusi orbital elektron berasal dari unsur titanium dan oksigen. Berdasarkan hasil perhitungan, orbital Ti terdiri dari *s*, *p*, dan *d*, sedangkan orbital O didominasi oleh orbital *s* dan *p*. Dari grafik, terlihat bahwa pita valensi bawah (di bawah energi fermi) didominasi oleh kontribusi orbital *p* dari atom O, sedangkan pita konduksi atas (di atas energi fermi) terutama berasal dari orbital *d* dari atom Ti. Distribusi ini menunjukkan keterikatan kuat antara orbital *p* oksigen dan orbital *d* titanium, yang menjadi karakteristik utama dalam pembentukan ikatan kimia dan celah pita (*band gap*) pada  $TiO_2$ . Hasil ini menjadi landasan penting dalam memahami sifat elektronik  $TiO_2$  serta potensinya sebagai material semikonduktor untuk aplikasi fotokatalitik. Grafik dari DOS  $TiO_2$  murni digambarkan dalam gambar 4.



**Gambar 4.** *Density Of States* TiO<sub>2</sub> murni

Karakteristik elektronik senyawa TiO<sub>2</sub> murni dalam fase anatas dapat dianalisis melalui grafik *Density of States* (DOS), khususnya berdasarkan posisi pita valensi dan pita konduksi terhadap energi fermi ( $E_f$ ). Pada gambar 3 DOS TiO<sub>2</sub> anatas murni tersusun dari pita valensi utama yang terdiri dari orbital O  $2p$  dengan kontribusi tambahan dari orbital Ti  $3d$ . Berdasarkan hasil perhitungan, orbital O  $2p$  menempati rentang energi dari sekitar  $-5,3$  eV hingga  $0,3$  eV, sedangkan orbital Ti  $3d$  berkontribusi dalam kisaran energi  $-5$  eV hingga  $0,04$  eV. Pita konduksi yang berada di atas  $E_f$  didominasi oleh orbital Ti  $3d$ , dengan kontribusi tambahan dari orbital O  $2p$ . Orbital Ti  $3d$  menempati rentang energi antara  $3,1$  eV hingga  $9,2$  eV, sedangkan orbital O  $2p$  berada pada kisaran energi  $3,7$  eV hingga  $9,3$  eV. Kekosongan energi yang terbentuk antara pita valensi dan pita konduksi merepresentasikan celah pita (*band gap*) material. Untuk TiO<sub>2</sub> murni, nilai energi celah pita yang diperoleh adalah sebesar  $3,2$  eV, menunjukkan sifat semikonduktor dengan celah pita tidak langsung. Hasil ini menunjukkan keterlibatan kuat orbital O  $2p$  dalam pita valensi dan dominasi orbital Ti  $3d$  dalam pita konduksi, yang berperan dalam transisi elektronik. Analisis ini menjadi dasar penting untuk memahami sifat material dalam aplikasi seperti fotokatalisis dan perangkat semikonduktor.

## Analisis Perhitungan



**Gambar 5.** Orbital *Density Of States* (DOS) (a) Pendadah 2%; (b) Pendadah 4,5%; (c) Pendadah 7%; (d) Pendadah 9,5%; (e) Pendadah 12%; (f) Pendadah 14,5%; (g) Pendadah 17%; (h) Pendadah 19,5%; (i) Pendadah 22%; (j) Pendadah 24,5%

Pendadahan ion  $\text{Cr}^{3+}$  ke dalam struktur  $\text{TiO}_2$  fase anatas memberikan pengaruh signifikan terhadap karakteristik elektronik material, khususnya dalam struktur pita valensi dan pita konduksi. Berdasarkan hasil simulasi *Density Functional Theory* (DFT) dengan koreksi GGA+PBESol, diperoleh bahwa peningkatan konsentrasi  $\text{Cr}^{3+}$  menghasilkan pergeseran orbital yang berdampak pada penyempitan energi celah pita (*band gap*).

Analisis *Density of States* (DOS) yang ditunjukkan pada gambar 5 menunjukkan bahwa pita valensi didominasi oleh kontribusi orbital O 2p, sedangkan pita konduksi didominasi oleh orbital Ti 3d dan Cr 3d. Seiring dengan meningkatnya konsentrasi doping Cr<sup>3+</sup> dari 2% hingga 24,5%, terjadi tumpang tindih orbital yang semakin intens, terutama pada pita konduksi. Hal ini menyebabkan penurunan bertahap nilai energi celah pita dari 3,189 eV (2% Cr<sup>3+</sup>) menjadi 2,995 eV (24,5% Cr<sup>3+</sup>).

Secara umum, peningkatan konsentrasi Cr<sup>3+</sup> menyebabkan pergeseran orbital menuju level energi fermi yang memicu penyempitan celah pita. Pergeseran orbital Cr 3d dan tumpang tindih yang terjadi dengan orbital Ti dan O menyebabkan penyempitan energi celah pita secara bertahap. Semakin tinggi kandungan Cr<sup>3+</sup>, semakin signifikan pergeseran orbital yang mendorong transisi pita konduksi ke arah pita valensi. Hal ini mempertegas peran doping Cr dalam merekayasa struktur elektronik TiO<sub>2</sub> untuk aplikasi teknologi berbasis cahaya tampak, seperti fotokatalis. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya bahwa penyempitan *band gap* erat kaitannya dengan tumpang tindih orbital logam transisi dan oksigen dalam pita valensi dan konduksi.

## **Kesimpulan**

Variasi kuantitas dopan ion Cr<sup>3+</sup> pada struktur TiO<sub>2</sub> fase anatas tidak menyebabkan perubahan pada struktur kristal. Struktur kristal dari hasil penelitian ini adalah anatas dengan *space group* *I4<sub>1</sub>/amd*. Namun, doping Cr<sup>3+</sup> menyebabkan penurunan parameter kisi dan volume sel akibat perbedaan jari-jari ion Ti<sup>4+</sup> (0,605 Å) dan Cr<sup>3+</sup> (0,615 Å), yang memicu distorsi kristal. Parameter kisi a=b mengalami penurunan dari 3,7727 Å menjadi 3,7623 Å, sedangkan parameter c turun dari 9,5807 Å menjadi 8,9827 Å, dengan volume menyusut dari 68,1841 Å<sup>3</sup> menjadi 63,5758 Å<sup>3</sup>. Secara elektronik, peningkatan konsentrasi Cr<sup>3+</sup> memengaruhi nilai *density of states* (DOS) dan energi celah pita. Doping menyebabkan pergeseran pita konduksi ke arah pita valensi sehingga terjadi penurunan energi celah pita dari 3,2 eV menjadi 2,995 eV. Kontribusi utama terhadap pita valensi berasal dari orbital O 2p, sementara pita konduksi didominasi oleh orbital Ti 3d dan Cr 3d. Transisi elektronik terjadi secara tidak langsung (*indirect gap*), yang menunjukkan karakter semikonduktor dari TiO<sub>2</sub> terdoping. Doping optimal tercapai pada konsentrasi 14,5%, dengan nilai energi celah pita sebesar 3,098 eV. Hasil ini konsisten dengan temuan eksperimental, yang menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi dopan cenderung menurunkan nilai energi celah pita secara bertahap.

## **Ucapan Terimakasih**

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada dosen pembimbing, Prof. Dr. Hari Sutrisno, M.Si., yang telah memberikan bimbingan, arahan, serta motivasi selama proses penyusunan artikel ini. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Departemen Pendidikan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta, yang telah memberikan dukungan, fasilitas, dan lingkungan akademik yang kondusif sehingga penulisan artikel ini dapat terlaksana dengan baik. Akhir kata, penulis menyampaikan apresiasi kepada semua pihak yang telah membantu secara langsung maupun tidak langsung dalam penyelesaian artikel ilmiah ini.

## Daftar Pustaka

- [1] Kumari, H., Sonia, Suman, Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., Kumar, A., & Parmar, R. A review on photocatalysis used for wastewater treatment: dye degradation. In *Water, Air, and Soil Pollution* 234(6)(2023), Institute for Ionics. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>.
- [2] Tahir, M. B., Rafique, M., Rafique, M. S., Fatima, N., & Israr, Z. Metal oxide- and metal sulfide-based nanomaterials as photocatalysts. In *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications* (2020), 77–96. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00006-1>.
- [3] Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Puma, G. L., & Dionysiou, D. D. (Eds.). *Photocatalysis: fundamentals and perspectives*. Royal Society of Chemistry. 2016.
- [4] Sutrisno, H. Prediksi energi celah pita dalam TiO<sub>2</sub>-anatas dan TiO<sub>2</sub>-anatas terdadah perak (Ag). *Chem. Prog* 8(2)(2015), 41–47. <https://doi.org/10.35799/cp.8.2.2015.13264>.
- [5] Prasetyowati, R., Ariswan, & Katriani, L. Distribusi energi celah pita titania yang disisipi logam Cu atau Fe, serta potensi aplikasinya dalam sel surya tutania (TiO<sub>2</sub>). *Jurnal Sains Dasar* 7(2)(2018).
- [6] Karim, S., Pardoyo, & Subagiyo, A. sintesis dan karakterisasi TiO<sub>2</sub> terdoping nitrogen (N-doped TiO<sub>2</sub>) dengan metode sol-gel. *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi* 19(2)(2016), 63–67.
- [7] Wang, F., Feng, L., Zhang, D., Tang, Q., & Feng, D. A first-principles calculation on electronic structure and optical performance of chromium and nitrogen codoped anatase titanium dioxide. *Journal of Alloys and Compounds* 611(2014), 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.065>.
- [8] Yadav, H. M., Kolekar, T. V., Barge, A. S., Thorat, N. D., Delekar, S. D., Kim, B. M., Kim, B. J., & Kim, J. S. Enhanced visible light photocatalytic activity of Cr<sup>3+</sup>-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(1)(2016), 526–534. <https://doi.org/10.1007/s10854015-3785-6>.
- [9] Asmara, A. P., Mudasir, M., & Siswanta, D. Analisis hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas senyawa turunan triazolopiperazin amida menggunakan metode semiempirik AM1. *Elkawnie: Journal of Islamic Science and Technology* 1(2)(2015), 125138.
- [10] Marni, L. G., Emriadi, Syukri, & Imelda. Mempelajari inhibisi korosi senyawa khellin dan visnagin pada atom besi menggunakan metode DFT (density functional theory). *Jurnal Litbang Industri* 9(2)(2019), 111–118. <https://doi.org/10.24960/jli.v9i2.5403.111-118>.
- [11] Sudiarta, W., Alaa', S., & Parameswari, K. S. *Studi awal struktur pita WS<sub>2</sub> menggunakan metode density functional theory*. 2022.
- [12] Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard Ii, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I. J., Refson, K., & Payne, M. C. First principles methods using castep. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials* 220(2005), 567–570. [www.accelrys.com/references/castep/](http://www.accelrys.com/references/castep/).
- [13] Choudhury, B., & Choudhury, A. Structural, optical and ferromagnetic properties of Cr doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B* 178(11)(2013), 794800.
- [14] Ahad, A., Podder, J., Saha, T., & Das, H. N. Effect of chromium doping on the band gap tuning of titanium dioxide thin films for solar cell applications. *Heliyon*, 10(1)(2024), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23096>.
- [15] Triwardiati, D., & Ermawati, I. R. analisis bandgap karbon nanodots (C-Dots) kulit bawang merah menggunakan teknik microwave. *Seminar Nasional Teknoka* 3(2018).
- [16] Hossain, R., & Apblett, A. Cr<sup>3+</sup>-doped anatase-phase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with (101) and (004) dominant facets: synthesis and characterization. *Catalysts* 15(1)(2025),

- [17] Liu, X., Li, Y., Wei, Z., & Shi, L. A fundamental DFT study of anatase (TiO<sub>2</sub>) doped with 3d transition metals for high photocatalytic activities. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition* 33(2)(2018), 403–408. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1836-5>.
- [18] Toriyama, M. Y., Ganose, A. M., Dylla, M., Anand, S., Park, J., Brod, M. K., Munro, J. M., Persson, K. A., Jain, A., & Snyder, G. J. How to analyse a density of states. *Materials Today Electronics*, 1(2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2022.100002>.
- [19] Mahmoud, C. Ben, Anelli, A., Csanyi, G., & Ceriotti, M. Learning the electronic density of states in condensed matter. *Physical Review B* 102(23)(2020), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.235130>.